

Rec'd PCT/PTO 23 DEC 2004

REC'D 15 AUG 2003
WIPO PCT

PCT/JP 03/08272

30.06.03 FD

101519794

日本 国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月28日

出願番号
Application Number: 特願2002-313277

[ST. 10/C]: [JP2002-313277]

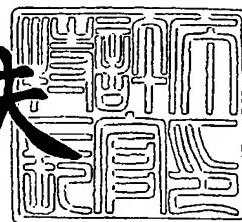
出願人
Applicant(s): JFEエンジニアリング株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3061524

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-00720

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会
社内

【氏名】 西 泰彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004123

【氏名又は名称】 日本鋼管株式会社

【代理人】

【識別番号】 100061273

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐々木 宗治

【電話番号】 03(3580)1936

【選任した代理人】

【識別番号】 100085198

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 久夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100105898

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 壽彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100060737

【弁理士】

【氏名又は名称】 木村 三朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100070563

【弁理士】

【氏名又は名称】 大村 昇

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-192750

【出願日】 平成14年 7月 1日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008626

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715173

【包括委任状番号】 0116109

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブを含むテープ状物質およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アーク放電法で生成されたカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

【請求項2】 厚さ $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、幅 $1 \sim 10 \text{mm}$ 、かつ任意の長さを有し、主としてカーボンナノチューブの綿状集合体を有するカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

【請求項3】 中空の陽極電極の内部から平板もしくは円柱状の炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

【請求項4】 中空の陽極電極の内部から平板もしくは円柱状の炭素材料からなる陰極電極に向けて触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に供給されるガスの流れに沿ってアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

【請求項5】 アーク放電が大気雰囲気中にて行なわれてなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

【請求項6】 アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、

陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から平板もしくは円柱状の炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながら、その間にアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴とするカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法。

【請求項7】 アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、

陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から平板もしくは円柱状の炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けながら、その間にアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴とするカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法。

【請求項8】 アーク放電を、大気雰囲気中にて行なわせることを特徴とする請求項6又は請求項7記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法。

【請求項9】 中空電極の内部から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面積 1 mm^2 当り $10\sim400\text{ ml}/\text{分}$ としたことを特徴とする請求項6乃至請求項8のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法。

【請求項10】 不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスとして、アルゴンもしくはアルゴンと水素ガスの混合ガスを用いることを特徴とする請求項6乃至請求項9のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法。

【請求項11】 陰極電極全体またはアークの陰極点もしくは陰極電極上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、加熱しながらアーク放電を行うことを特徴とする請求項6乃至請求項10のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法。

【請求項12】 陰極電極として、電気抵抗率が $4000\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上もしくは熱伝導率が $40\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下の炭素材料を用いることを特徴とする請求項6乃至請求項10のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法。

【請求項13】 陰極電極として、表面の算術平均粗さ(Ra)が $3.2\mu\text{m}$ 以下の炭素材料を用いることを特徴とする請求項6乃至請求項12のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法。

【請求項14】 アークの陰極点の軌跡上に生成されている生成物にガスを

吹付けることを特徴とする請求項6乃至請求項13のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブを含むテープ状物質と、このテープ状物質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブ（CNT）は、2つの炭素材料の間にアーケ放電を行うことにより得られるもので、炭素原子が6角形に規則正しく並んだグラフェンシートが円筒形に丸まったものがカーボンナノチューブ（CNT）であり、グラフェンシートの筒が一重のものが単層カーボンナノチューブ（SWCNT）で、その直径は1～数nmである。また、グラフェンシートの筒が同心状に何重も重なっているものが多層カーボンナノチューブ（MWCNT）で、その直径は数nm～数十nmである。単層カーボンナノチューブは、従来は触媒金属を含有したカーボン電極を用いるかもしくは触媒金属を陽極電極に埋め込んで、アーケ放電することによって合成している。なお、ここでいう炭素材料とは、炭素を主成分とする非晶質または黒鉛質の導電性材料である（以下同じ）。

【0003】

いずれにせよ、従来より2つの炭素材料の間にアーケ放電を行うことにより、カーボンナノチューブ（CNT）を合成する技術が種々提案されている。例えば、密閉容器内にヘリウムまたはアルゴンを満たし、密閉容器内の圧力を200 Torr以上としてカーボン直流アーケ放電を行うことにより、カーボンナノチューブを製造する技術が提案されている（例えば特許文献1参照）。

【0004】

また、密閉容器内にヘリウムを満たし、密閉容器内を加熱し、その内部温度を1000～4000℃にするとともに、その温度を制御した中で炭素棒からなる放電電極間で直流アーケ放電を行うことによって、長さと直径の分布のそろった

カーボンナノチューブを製造する技術が提案されている（例えば特許文献2参照）。

【0005】

また、不活性ガスで満たされた密閉容器内に水平方向に配置された対向する電極間でアーク放電を行うとともに、電極を相対的にかつ連続的または間欠的に回転又は往復移動させることによってカーボンナノチューブを製造する技術が提案されている（例えば特許文献3参照）。

【0006】

【特許文献1】

特開平6-280116号公報

【特許文献2】

特開平6-157016号公報

【特許文献3】

特開平7-216660号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、カーボンナノチューブは、アーク放電が行われている部分の陰極側のカーボン電極に堆積する炭素原子からなる物質内もしくはアーク周辺部に付着した煤の一部に生成される。しかしながら、前記従来例のカーボンナノチューブの製造方法によれば、生成物中にカーボンナノチューブ以外の黒鉛、非晶質カーボンなどが混在するのを避けられず、カーボンナノチューブそのものの割合は低いものであった。

【0008】

すなわち、一般のアーク放電では、その陰極点は電子放出能の高い個所に選択的に発生する。しかし陰極点がしばらく発生するとその個所の電子放出能が弱まるため、より電子放出能の高い別の個所に陰極点が移動する。このように一般的のアーク放電では、陰極点が激しく不規則に移動しながらアーク放電が行われる。さらに、場合によっては、陰極点が陽極対向位置から大きくずれ、電源の負荷電圧容量を上回り、アークが消弧してしまうこともある。このように、陰極点が激

しく不規則に移動するアーク放電では、陰極のある一点を見た場合、その温度および炭素蒸気密度などの化学的因子が時間的に大きく変動することになる。このため、ある期間はカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるが、別の期間ではカーボンナノチューブが合成されにくい条件となるか、カーボンナノチューブが分解されやすい条件となり、結果として不純物を多く含むカーボンナノチューブが陰極点発生位置全体に合成されることになる。ここで、カーボンナノチューブが分解とは、カーボンナノチューブの生成機構自体が未だ不明な点が多く、断定できないが、ある温度範囲では、炭素がカーボンナノチューブの構造でいるより、グラファイトやアモルファスカーボンの形でいる方が安定な場合、カーボンナノチューブがグラファイトやアモルファスカーボンに構造変化を起こす現象や、かなりの高温下では、生成したカーボンナノチューブを構成している炭素原子の一郡（クラスタ）が放出されて、カーボンナノチューブが崩壊していく現象をいう。なお、カーボンナノチューブの生成過程自体も高温で行われるので、この生成過程においても前記のようなクラスタ放出が起きているものと考えられるが、カーボンナノチューブの生成に最適な温度では、カーボンナノチューブの生成速度が崩壊速度（クラスタ放出速度）を上回り、カーボンナノチューブが合成されるものと推察される。

【0009】

したがって、従来は、アークの安定とカーボンナノチューブの合成割合を増加させるために、前記のようにアーク放電装置を密閉容器内に設け、密閉容器内の雰囲気ガス種および圧力や密閉容器内の温度を適正に選定・制御する手法が取られていた。

【0010】

しかしながら、密閉容器内の雰囲気ガス種および圧力や密閉容器内温度の調整のみでは、アークの陰極点を完全に固定することは難しく、依然として多くの不純物とカーボンナノチューブの混合体である陰極堆積物もしくは煤状物質としてしか回収することができなかった。そのため、結果的にカーボンナノチューブの収率が低下するとともに、カーボンナノチューブの純度を高めるために複雑な精製作業を行わなければならず、カーボンナノチューブの製造コストを増加させる

原因となっていた。さらに、装置が大型化し、設備費用がかさむとともに、アーク放電によるカーボンナノチューブの大量合成を難しいものとしていた。

【0011】

さらに、アーク放電により合成されたカーボンナノチューブは、一般には熱分解法で合成されたカーボンナノチューブに比べ結晶性がよく高品質であるが、アークの温度が高いために、このアーク法を用いてシリコン等の基板上に直接膜状のカーボンナノチューブを合成することができず、熱分解法を用いるか、アーク法で作られた粉末状のカーボンナノチューブを薄く広げ、何らかの方法で貼り付ける必要があった。しかし、熱分解法では高品質のカーボンナノチューブは得られないし、従来のアーク放電法で作られた粉末状のカーボンナノチューブを用いる場合は、膜上のカーボンナノチューブの分布にムラができる等の問題があった。

【0012】

本発明の技術的課題は、多層あるいは单層の高純度カーボンナノチューブを含む均一かつ高密度のテープ状物質を得ること、及びこのテープ状物質を、密閉容器等を用いなくとも、大気雰囲気中にてアーク放電法で容易に生成できるようにすることにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、アーク放電法で生成されたものである。

【0014】

本発明の請求項2に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、厚さ10～500μm、幅1～10mm、かつ任意の長さを有し、主としてカーボンナノチューブの綿状集合体を有してなるものである。

【0015】

一般のアーク放電で生成されるカーボンナノチューブは、陰極材質上に不純物としての多結晶黒鉛や非晶質炭素と共に堆積した塊または層状物質として、または周辺に飛散した煤として回収される。これらの生成物は、その回収が容易では

なく、また多くの不純物と共に回収されるため、その後の精製作業には、粉碎や遠心分離、酸での処理、ろ過や酸化燃焼処理など多くの工程を必要とする。また、精製されたカーボンナノチューブは粉末状となるので、その後の取扱いや加工も煩雑なものとなる。

本発明のテープ状物質は、主として高純度のカーボンナノチューブの綿状集合体から成り、テープ状の形態を保持されているため、回収が容易であり、回収したままで純度の高いカーボンナノチューブが得られる。

また、テープ状の形態を保持しているので、取扱いや、その後の加工が著しく容易となる。例えば、蛍光表示管の冷陰極電子源として使用する場合、陰極先端にテープ状物質の一部を貼り付け、その後必要により表面の多結晶黒鉛や非晶質炭素を取り除く処理を行えばよく、工程が著しく簡略化できる。

【0016】

本発明の請求項3に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、中空の陽極電極の内部から平板もしくは円柱状の炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるものである。

【0017】

また、このカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、請求項6のように、アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から平板もしくは円柱状の炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながら、その間にアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴としている。

【0018】

この請求項6の発明のように、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から陰極電極に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けると、ガスの電離度が高くなつてガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと

接している中空電極内部表面が安定した陽極点を形成せしめるものと考えられる。このため、アーク発生経路が拘束され、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止される。その結果、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブの合成物を製造することができる。しかし、常に同一場所にて放電を行うと、徐々に単位時間当りのカーボンナノチューブの合成量が低下してくる。これは、合成された多層カーボンナノチューブが長時間アークに曝されるため、多層カーボンナノチューブの合成過程と分解過程が同時に進行してくるためであると考えられる。そこで、両電極の相対位置を移動させ、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることにより、適正な移動速度においては常に単位時間当りの多層カーボンナノチューブの合成量を最大にすることができる。また、原料炭素材料や不純物である黒鉛や非晶質カーボンの塊とカーボンナノチューブとの熱膨張率の相違により、その冷却過程において、カーボンナノチューブがテープ状に剥離現象を起こし、多層カーボンナノチューブの回収がいたって容易となる。そして、このようにして回収されたカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、あらゆる基板上に簡単に貼り付けることが可能となる。つまり均一かつ高密度の多層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができる。

【0019】

本発明の請求項4に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、中空の陽極電極の内部から平板もしくは円柱状の炭素材料からなる陰極電極に向けて触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に供給されるガスの流れに沿ってアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるものである。

【0020】

また、このカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、請求項7のように、アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から平板もしくは円柱状の炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、

触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けながら、その間にアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴としている。

【0021】

この請求項7の発明のように、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から陰極電極に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けると、ガスの電離度が高くなつてガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと接している中空電極内面に陽極点が安定して形成される。これによりアーク発生経路が拘束されて、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止される。そしてこの固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができる。この段階で、前記請求項6の発明では電極のみでのアーク放電となつてゐるため、多層のカーボンナノチューブしか合成できないのに対し、この請求項7の発明では中空電極の内部から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと共に、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末を吹付けているため、触媒がアーク熱により超微粒化し、それが核となり、そこから単層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブの合成物を製造することができる。そして、両電極の相対位置を移動させ、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることにより、適正な移動速度においては常に単位時間当りの単層カーボンナノチューブの合成量を最大にすることができる。また、不純物である黒鉛や非晶質カーボンの塊とカーボンナノチューブとの熱膨張率の相違により、その冷却過程において、カーボンナノチューブがテープ状に剥離現象を起こし、単層カーボンナノチューブの回収がいたって容易となる。そして、このようにして回収されたカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、あらゆる基板上に簡単に貼り付けることが可能となる。つまり均一かつ高密度の単層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができる。なお、ガスと共に陰極電極に向かって吹付けられる金属粉末の粒子はできる限り細粒化することが望ましい。

【0022】

本発明の請求項5に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、アーク放電が大気雰囲気中にて行なわれるものである。

【0023】

大気圧下、大気雰囲気中で生成されたカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、大気の酸化作用により、より純度の高いカーボンナノチューブを得ることができる。つまり、大気雰囲気中で生成されたカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、高温下で空気と反応し、炭素の酸化・燃焼が起こる。この際、生成されたカーボンナノチューブもいくぶん酸化するが、より燃焼温度の低い非晶質炭素や多結晶黒鉛粉などの不純物が優先的に酸化・燃焼し、結果としてより純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質となる。

【0024】

本発明の請求項8に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、アーク放電を、大気雰囲気中にて行なわせることを特徴としている。

【0025】

アーク放電を起こすためには、電極間空間を電離する必要がある。原子の電離には、種々の過程があるが、アーク放電においては、電子との衝突による電離過程が支配的である。一般に、原子番号の小さいHe、Neは除き、Ar、Kr、Xeなどの不活性ガスは、電子との衝突による電離能率が高く、アークを発生しやすい空間を提供する。Ar、Kr、Xeなどの不活性ガスは、酸素、窒素等に比べ電離能率が高いので、請求項8の発明のように、大気雰囲気中にて陽極電極から陰極電極に向けて、これらの不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを供給しながらアーク放電を行うと、アークをガス流路に沿って集中して発生させることができる。つまり、陽極電極から陰極電極に向けて供給する不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスをプラズマガスとして用いることにより、アークを集中させ、陰極点を安定化させることができる。

また、大気雰囲気中では、アーク放電部に酸素を巻き込むため、炭素の酸化・燃焼が起こる。この際、生成されたカーボンナノチューブもいくぶん酸化するが、より燃焼温度の低い非晶質炭素や多結晶黒鉛粉などの不純物が優先的に酸化・

燃焼し、結果として生成物中のカーボンナノチューブ純度を向上させる効果がある。

【0026】

また、請求項9に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、中空電極の内部から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面積 1 mm^2 当り $10\sim400\text{ ml}/\text{分}$ としたことを特徴としている。

【0027】

中空電極の孔から供給する不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量が少なすぎては、プラズマガスとして十分に機能せず、また流量が多くすると陽極周辺部までプラズマガスの濃度が増加し、中央部だけでなく、周辺部でもアーク放電が起こりやすい条件となり、アークを集中させることができなくなる。そこで、請求項9の発明のように中空電極の孔から供給する不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面積 1 mm^2 当り $10\sim400\text{ ml}/\text{分}$ とすることにより、プラズマガスとして機能させつつ、陽極電極中央部のみが周辺部に比べアーク放電しやすい条件を作り出すことができる。その結果、陰極点を集中させることができ、純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を収率良く生成することができる。

【0028】

また、請求項10に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスとして、アルゴンもしくはアルゴンと水素ガスの混合ガスを用いることを特徴としている。

【0029】

A_r以上の原子番号を有するA_r、K_r、X_eなどの不活性ガスは、電子との衝突による電離能率が高く、アークを発生しやすい空間を提供する。特にA_rは最も安価で工業的に利用しやすいガスであるため、カーボンナノチューブの製造コストを低減することができる。また、混合ガスとして、A_rに数%～数十%のH₂を混ぜることにより、アークの安定性を損なうことなく、カーボンナノチューブの収量を増加することができる。これは、H₂に陽極電極上で昇華した炭素

がクラスタとして成長するのを防止する効果があり、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるためであると考えられる。

【0030】

また、請求項11に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、陰極電極全体またはアークの陰極点もしくは陰極電極上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、加熱しながらアーク放電を行うことを特徴としている。

【0031】

アーク放電によるカーボンナノチューブの合成では、主として陽極炭素電極から発生した炭素蒸気および炭素イオンが陰極側に拡散し、陽極より温度の低い陰極電極表面にて凝縮することによりカーボンナノチューブ（特に多層カーボンナノチューブ）が合成されるものと考えられている。そのため、陰極の温度は低い方がカーボンナノチューブの成長速度が速く、陰極材料は耐熱性導電材料であれば炭素材料である必要もないとされている。

しかしながら、陽極の炭素蒸気および炭素イオンのみを増加させてもカーボンナノチューブの合成比率は低いものしか生成できず、カーボンナノチューブが生成される陰極の温度を適正な温度範囲に保つことが純度の高いカーボンナノチューブを生成する上で重要であることが本発明者等による実験の結果明らかとなつた。すなわち、請求項11のように陰極電極全体またはアークの陰極点もしくは陰極電極上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、加熱しながらアーク放電を行うと、純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を合成できることが確認された。

【0032】

また、請求項12に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、陰極電極として、電気抵抗率が $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上もしくは熱伝導率が $40 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下の炭素材料を用いることを特徴としている。

【0033】

高い純度と収量のカーボンナノチューブを合成するためには、陰極材料のアーク陰極点の温度をある程度高くすることが有利である。通常電極として使用されている炭素電極の電気抵抗率（=固有抵抗）は $500 \sim 2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度

の範囲であるが、 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗率を有する炭素材料を陰極材料として使用すると、陰極材料の陰極点近傍では、アーク放電時に高い電流密度となるので、電気抵抗発熱のため陰極点近傍が高温度となる。そのため、陰極を加熱したのと同様な効果が得られ、収量ならびに純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を生成することができる。

また、通常電極として使用されている炭素電極の熱伝導率は、 $50 \sim 200 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ の範囲であり、炭素材料における電気抵抗率と熱伝導率はほぼ負の相関関係が有る。つまり、電気抵抗率が大きいものは、熱伝導率が低く熱を伝えにくいので、より陰極点近傍が高温度となる。電気抵抗値 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の炭素材料の熱伝導率は、ほぼ $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下に相当する。

【0034】

また、請求項13に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、陰極電極として、表面の算術平均粗さ（Ra）が $3.2 \mu\text{m}$ 以下の炭素材料を用いることを特徴としている。

【0035】

カーボンナノチューブを含むテープ状物質が生成後の冷却過程で剥離するメカニズムは、主としてカーボンナノチューブの集合体からなる綿状物質の収縮率と、その表裏面に付着している多結晶黒鉛および非晶質炭素の薄皮や粒子の収縮率が異なるため、熱応力が生じ分離するものと考えられる。また、生成および冷却過程での大気による酸化作用により、テープ状物質表裏面に付着している多結晶黒鉛および非晶質炭素の薄皮や粒子が燃焼するために、陰極とテープ状物質の付着力が弱まることも考えられる。

しかしながら、陰極材料の表面粗さが粗い場合（算術平均粗さ（Ra）が $4.0 \mu\text{m}$ 以上の場合）、陰極とテープ状物質の付着力が高まり、容易には剥離を起こさなくなる。厚さ $10 \sim 500 \mu\text{m}$ のテープ状物質を機械的に削り落とし、回収することは容易ではない。そこで、陰極炭素材料の表面の算術平均粗さ（Ra）を $3.2 \mu\text{m}$ 以下とすることで、陰極とテープ状物質の付着力を弱め、熱応力により自然剥離させることにより、テープ状物質の回収をいたって容易にことができる。

【0036】

また、請求項14に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、アークの陰極点の軌跡上に生成されている生成物にガスを吹付けることを特徴としている。

【0037】

テープ状物質生成後に生成物にガスを吹付け、生成物を冷却することにより、テープ状物質の剥離を促進させることができる。吹付けるガスは、可燃性のもの以外の冷却効果があるものなら空気、窒素等、何でも良い。テープ状物質は陰極電極表面に薄い膜状に生成されているので、ガスを吹付けることにより、生成基板の陰極電極より温度低下が急速に進み、テープ状物質と陰極電極との間に熱応力が働いて、剥離が著しく促進されるものと考えられる。

さらに、吹付けるガスが酸素を含んでいる場合や、または酸素を含んでいなくても大気雰囲気中では、ガスを吹付けることによって大気を多少巻き込むため、テープ状物質表裏面に付着している多結晶黒鉛および非晶質炭素の薄皮や粒子の酸化・燃焼を促進する作用があり、その結果、テープ状物質のカーボンナノチューブ純度が上がるとともに、陰極とテープ状物質の付着力が弱まり、テープ状物質の剥離を促進する効果もあるものと考えられる。

【0038】**【発明の実施の形態】****実施形態1.**

以下、図示実施形態により本発明のカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびその製造方法について説明する。

【0039】

図12は大気圧下、アルゴンガス雰囲気中での炭素材料電極相互のアーク放電状況（一般放電）を模式的に示した図で、陽極1に棒状の炭素材料を、陰極2に平板状の炭素材料を用いている。図12のように大気圧下、アルゴンガス雰囲気中では、アークの発生する位置は大きく動き回り、陰極点の位置も陰極板（平板状炭素材料2）上で激しく不規則に移動する（図12では時間の異なる2つのアーク3a, 3bを重ねて図示している）。4は陰極ジェットであり、陰極の炭素

が蒸発し、一部の炭素原子が電離を起こしている部分である。このようなアークの激しく不規則な移動は、大気圧下、アルゴンガス雰囲気中では特に顕著であるが、低圧力下のヘリウムガスや水素ガス雰囲気中でも、同様な動きが観察される。

【0040】

図13は前記図12の一般放電によりアークを短時間発生させた場合の陰極点を観察した結果を示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真であり、(a)は陰極点の中心部とその周辺部を示すSEM写真、(b)は陰極点中心部の拡大SEM写真、(c)は陰極点周辺部の拡大SEM写真である。これらのSEM写真から明らかのように、陰極点の中心部はカーボンナノチューブが密集して生成されているのに対し、陰極点の周辺部においては、非晶質カーボン(アモルファスカーボン)の塊が堆積しているのみである。つまり、アークの陰極点ではカーボンナノチューブが合成される条件が整っているのに対し、その周辺部は、カーボンナノチューブが合成されない条件となっていることが分かる。これらの結果から、陰極点が激しく不規則に移動する一般のアーク放電形態では、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成される条件とカーボンナノチューブが合成されない条件が交互に繰り返されるために、非晶質カーボン等の不純物を多く含んだ陰極堆積物しか回収できないものと考えられる。

【0041】

そこで、図9のように炭素材料からなる陽極として軸心部に孔11aを有する中空電極11を用い、開放空間(大気圧下・大気雰囲気中)にて中空電極11内部の孔11aからアーク3に向けて少量のアルゴンガスを送給したところ、アーク3がガス流経路に沿って発生し、その陰極点も常にガス噴出口に対向する位置に発生するアーク形態となることが分かった。これは、アーク放電による高温下で、アルゴンガスの電離度が上がり、導電性が周辺部に比し大きくなつたためにアルゴンガス流経路に沿ってアークが発生するためであると考えられる。また、中空電極内面は不活性ガスと接しているため、陽極点が安定して形成しやすくなるためであると考えられる。また、既述したようにアルゴンなどの不活性ガスは、電子との衝突による電離能率が高く、アークを発生しやすい空間を提供する。

したがって、中空電極11内部の孔11aから陰極2に向けてアルゴンガスの送給を開始してからアーク3を発生させるようすれば、アーク発生初期からアーク発生経路を拘束することができて陰極2上のアークの陰極点の不規則な移動を防止することができる。その結果、アーク発生初期から固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の多層カーボンナノチューブの合成物を製造することができる。

この中空電極11による静止アーク放電で得られた陰極堆積物を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、その中心部である陰極点位置では、長時間アークにおいても高純度のカーボンナノチューブが合成されていることが判明した。中空電極11による静止アーク放電では、前述の図12で説明したような陰極ジェットは観察されず、陰極2から発生した炭素蒸気はアーク柱と重なる位置に噴出しているものと考えられ、アーク中での炭素原子の濃度を上昇させることによって、カーボンナノチューブの合成功率をも向上させているものと推察された。

【0042】

なお、中空の陽極電極は炭素材料に限らず、水冷銅電極などの非消耗電極を用いても良い。

【0043】

また、陽極から陰極へ向けて流す不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスは、必ずしも中空陽極の内部より流す必要はなく、例えば図10に示すように棒状陽極111を用い、棒状陽極111に沿わせて別途配置したガスノズル112より、陽極側面に沿うように陰極電極に向けてガスを流しても良い。このようにしても、ガス流が十分に層流であれば、ガス流に沿ってアークが発生し、陰極点が固定化される。このことは後述する他の実施形態でも同様である。

【0044】

なお、中空電極11内部の孔11aから送給するガスは、純アルゴンもしくは5%程度の水素ガスやヘリウムガスを混入したアルゴンガスを用いてもアーク形態に大きな変化は見られなかった。特にアルゴンに水素ガスを数%～数十%混ぜ

ると、アークの安定性を損なうことなく、カーボンナノチューブの収量を増加することができた。これは、水素ガスに陽極電極上で昇華した炭素がクラスタとして成長するのを防止する効果があり、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるためであると考えられた。適正ガス流量は、中空電極11の孔11aの断面積に影響され、孔11aの断面積 1 mm^2 当り $10 \sim 400\text{ ml}/\text{分}$ であった。

【0045】

中空電極11の孔11aから供給する純アルゴンもしくは5%程度の水素ガスやヘリウムガスを混入したアルゴンガスの流量が孔11aの断面積 1 mm^2 当り $10\text{ ml}/\text{分}$ よりも少なすぎると、プラズマガスとして十分に機能せず、また流量が孔11aの断面積 1 mm^2 当り $400\text{ ml}/\text{分}$ よりも多すぎると、電極周辺部までプラズマガスの濃度が増加し、中央部だけでなく、周辺部でもアーク放電が起こりやすい条件となり、アークを集中させることができなくなる。

本実施形態のように中空電極11の孔11aから供給するガス流量を、中空電極11の孔11aの断面積 1 mm^2 当り $10 \sim 400\text{ ml}/\text{分}$ とすることにより、プラズマガスとして機能させつつ、陽極電極中央部のみが周辺部に比べアーク放電しやすい条件をつくり出すことができる。その結果、陰極点を集中させることができて、純度の高いカーボンナノチューブを収率良く生成することができる。

【0046】

次に、中空電極11を移動させながらアーク放電を行った場合、図1に示すようにアーク3の中心部（陰極点）3aが通過した陰極電極上にテープ状の物質が生成され、これらが自然剥離する現象が認められた。このテープ状物質を走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）により観察したところ高純度のカーボンナノチューブの集合体で構成されていることが判明した。このテープ状物質すなわち高純度カーボンナノチューブテープ（以下、高純度CNTテープという）31の生成機構（生成メカニズム）は、図2のようであると考えられる。

【0047】

すなわち、アーク3の中心部（陰極点）3aでカーボンナノチューブが合成さ

れる機構（メカニズム）は、静止アークの場合と同様であるが、移動アークの場合は、アーク周辺部3bでアモルファスカーボン32が生成されるため、アーク3が移動した部分の生成物断面は図2上段に示すように、カーボンナノチューブの集合体がアモルファスカーボン32で挟まれた形となる。しかし、アーク3が過ぎ去った後、高温の状態で大気と触れ合うため、結晶的構造欠陥の多いアモルファスカーボン32が優先的に酸化・燃焼し、一部が焼失する（図2中段）。さらに、その後の陰極電極2の冷却過程にて、非晶質カーボンの層と高純度カーボンナノチューブ集合体との熱膨張率の相違により、高純度のカーボンナノチューブがテープ状に剥離する現象を起こす（図2下段）ものと考えられる。このように、中空電極11の移動アーク放電により、効率的に高純度のカーボンナノチューブを合成できるとともに、いたって容易にテープ状の高純度カーボンナノチューブの集合体を回収できる。

【0048】

実施例

陽極電極として、外径36mm、内径10mmの中空電極を用い、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）にて中空電極内部の孔から陰極電極に向けて3%の水素を含むアルゴンガスを10リットル／分の流量送給しながら電流500A、電圧35V（アーク長約5mm）にて1分間アーク放電を行った。

【0049】

図11（a）（b）はこの中空電極による1分間の静止アーク放電で得られた陰極堆積物の中心部の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。このSEM写真からも明らかかなように、陰極堆積物の中心部に高純度の多層カーボンナノチューブが合成されていることが分かる。この1分間の静止アーク放電により数10mgの高純度の多層カーボンナノチューブが得られた。

【0050】

次に、図3に高純度CNTテープ31Aの合成方法を示す。陽極電極として、外径10mm、内径4mmの中空炭素電極11を用い、陰極電極として直径35mmの円柱状炭素電極2Aを用いた。陰極電極を回転させるとともに、中空炭素電極11を陰極電極の軸方向に直線的に移動させて、陰極電極上に螺旋を描く形で陰極

点を移動させた。陰極電極の回転速度は1.5回転／分であり、中空炭素電極（陽極電極）11の移動速度は、35mm／分である。また、アーク放電は、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）で行い、中空電極内から送給するガスには純アルゴンガスを用い、流量は1リットル／分とした。放電条件は、電流100A、電圧20V（アーク長約1mm）である。アーク放電後、陰極電極上で陰極点が移動した螺旋状の位置に、幅2～3mm程度、厚さ100ミクロン程度のテープ状の高純度CNTが合成された。このCNTテープの幅および厚さは、電極の形状、サイズおよび合成条件により変化させることが可能である。図4（a）（b）に合成された高純度CNTテープのSEM写真を示す。テープ表面には1ミクロン程度の球状の非晶質カーボンが取り付いているが、内部は高純度のカーボンナノチューブの集合体で構成されている。この程度の量の非晶質カーボンは酸化雰囲気中の熱処理により容易に除去が可能である。

【0051】

実施形態2.

図5は本発明の第2の実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法の説明図であり、図中、前述の第1実施形態の図1と同一部分には同一符号を付してある。

【0052】

本実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、炭素材料からなる陽極として前述の第1実施形態の陽極と同様の軸心部に孔11aを有する中空電極11を用いるとともに、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末21を収容した触媒混入容器22内と中空電極11の孔11aとを接続し、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）にて、触媒混入容器22を介して中空電極11内部の孔11aから陰極電極2に向けて少量のアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けるとともに、このガス流に乗せて触媒金属粉末または金属化合物粉末21を注入し、更に中空電極11を陰極炭素電極2に対し相対移動させながらアーク放電を行うようにした点に特徴を有している。

【0053】

本実施形態においても中空電極11内部の孔11aから送給するガスとして、純アルゴンもしくは5%程度の水素ガスやヘリウムガスを混入したアルゴンガスを用いた。特にアルゴンに水素ガスを数%～数十%混ぜると、アークの安定性を損なうことなく、カーボンナノチューブの収量を増加することができた。これは既述したように水素ガスに陽極電極上で昇華した炭素がクラスタとして成長するのを防止する効果があり、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるためであると考えられる。

【0054】

また、本実施形態においても適正ガス流量は、前述の第1実施形態と同様、中空電極11の孔11aの断面積に影響され、孔11aの断面積 1mm^2 当たり10～400ml/分であり、この適正ガス流量とすることで、プラズマガスとして機能させつつ、陽極電極中央部のみが周辺部に比べアーク放電しやすい条件をつくり出すことができる。その結果、陰極点を集中させることができ、純度の高いカーボンナノチューブを収率良く生成することができる。

【0055】

なお、本実施形態において使用される金属粉末または金属化合物粉末の種類は、触媒機能のあるものなら何でも良いが、ここではFe、Ni、Co、FeS等の単体もしくはそれらの混合体を使用した。

【0056】

本実施形態においても中空電極11内部の孔11aからアーク3に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けているので、アーク放電による高温下で、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの電離度が上がり、導電性が周辺部に比し大きくなる。また、中空電極内面に陽極点が安定して形成されるため、ガス流経路に沿ってアークが発生する拘束アーク形態となる。

【0057】

さらに、本実施形態では、ガス流に乗せて触媒金属粉末または金属化合物粉末21を注入しているので、触媒がアーク熱により超微粒化し、それが核となり、そこから单層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）およびその周辺部で高純度の单層カーボンナノ

チューブの合成物を製造することができる。そして、中空電極11を移動させながらアーク放電を行うことで、前記図1で説明したものと同様にアーク3の中心部（陰極点）が通過した陰極電極上に高純度の単層カーボンナノチューブを含むテープ状の物質31を生成することができる。

【0058】

実施形態3.

図6は本発明の第3の実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法の説明図であり、図中、前述の第1実施形態の図3と同一部分には同一符号を付してある。

【0059】

アーク放電によるカーボンナノチューブの合成では、主として陽極炭素電極から発生した炭素蒸気および炭素イオンが陰極側に拡散し、陽極より温度の低い陰極電極表面にて凝縮することによりカーボンナノチューブ（特に多層カーボンナノチューブ）が合成されるものと考えられている。そのため、陰極の温度は低い方がカーボンナノチューブの成長速度が速く、陰極材料は耐熱性導電材料であれば炭素材料である必要もないとされている。

【0060】

しかしながら、陽極の炭素蒸気および炭素イオンのみを増加させてもカーボンナノチューブの合成比率は低いものしか生成できず、カーボンナノチューブが生成される陰極の温度を適正な温度範囲に保つことが純度の高いカーボンナノチューブを生成する上で重要であることが本発明者等による実験の結果明らかとなつた。すなわち、前述の第1又は第2実施形態と同様の電極構成および条件下で、図6のように陰極電極2A全体を別電源（交流電源）による通電加熱してからアーク放電を行うと、陰極点部の温度は予熱がない場合に比べ高い温度にでき、かつ純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を合成できることが分かった。

【0061】

このように、高い純度と収量のカーボンナノチューブを合成するためには、陰極点部の温度をある程度高くすることが有利である。通常電極として使用されて

いる炭素電極の電気抵抗率（＝固有抵抗）は $500 \sim 2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の範囲であるが、 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗率を有する炭素材料を陰極材料として使用すると、陰極材料の陰極点近傍では、アーク放電時に高い電流密度となるので、電気抵抗発熱のため陰極点近傍が高温度となる。そのため、陰極を加熱したのと同様な効果が得られ、収量ならびに純度の高いカーボンナノチューブを生成することができる。

【0062】

また、通常電極として使用されている炭素電極の熱伝導率は $50 \sim 200 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ の範囲であり、炭素材料における電気抵抗率と熱伝導率はほぼ負の相関関係が有る。つまり、電気抵抗率が大きいものは、熱伝導率が低く熱を伝えにくないので、より陰極点近傍が高温度となる。電気抵抗率 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の炭素材料の熱伝導率は、ほぼ $40 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下に相当する。

【0063】

実施形態4.

図7は本発明の第4の実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法の説明図であり、図中、前述の第1実施形態の図3と同一部分には同一符号を付してある。

【0064】

本実施形態のカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、前述の第1又は第2実施形態と同様の電極構成および条件下で、図7のようにアーク3の陰極点もしくは陰極電極2A上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、レーザ発振器からのレーザ光線によって加熱しながらアーク放電を行うようにしたものである。

【0065】

本実施形態においても、陰極点部の温度は加熱がない場合に比べ高い温度にでき、かつ純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を合成することができた。

【0066】

実施形態5.

図8は本発明の第5の実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法の説明図であり、図中、前述の第1実施形態の図3と同一部分には同一符号を付してある。

【0067】

本実施形態のカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法は、前述の第1又は第2実施形態と同様の電極構成および条件下で、図8のようにアーケ3の陰極点の軌跡上に生成されている生成物すなわち高純度CNTテープ3Aに、ガスノズルからガスを吹付けるようにしたものである。

【0068】

テープ状物質生成後に生成物にガスを吹付け、生成物を冷却することにより、テープ状物質の剥離を促進させることができる。吹付けるガスは、可燃性のもの以外の冷却効果があるものなら空気、窒素等、何でも使用可能である。テープ状物質は陰極電極2A上に薄い膜状に生成されているので、ガスを吹付けることにより、陰極電極2Aより温度低下が急速に進み、テープ状物質と陰極電極との間に熱応力が働いて、剥離が著しく促進される。

さらに、吹付けるガスが酸素を含んでいる場合や、または酸素を含んでいなくても大気雰囲気中では、ガスを吹付けることによって大気を多少巻き込むため、テープ状物質表裏面に付着している多結晶黒鉛および非晶質炭素の薄皮や粒子の酸化・燃焼を促進する作用があり、その結果、テープ状物質のカーボンナノチューブ純度が上がるとともに、陰極とテープ状物質の付着力が弱まり、テープ状物質の剥離が促進される。

【0069】

なお、陰極とテープ状物質の付着力は、陰極材料の表面の算術平均粗さ(Ra)によっても変動する。すなわち、陰極材料の表面粗さが粗い場合(算術平均粗さ(Ra)が4.0μm以上の場合)、陰極とテープ状物質の付着力が高まり、容易には剥離を起こさなくなる。したがって、陰極電極として、表面の算術平均粗さ(Ra)が3.2μm以下の炭素材料とすることで、陰極とテープ状物質の付着力を弱め、熱応力により自然剥離させることにより、テープ状物質の回収をいたつて容易にことができる。

【0070】**【発明の効果】**

以上述べたように、本発明によれば、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けるようにしたので、アーク発生経路を拘束できて、陰極点の不規則な移動を防止することができた。その結果、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の多層カーボンナノチューブの合成物を製造することができた。また、両電極の相対位置を移動させるようにしたので、高純度の多層カーボンナノチューブを含むテープ状の生成物を合成することができ、この均一かつ高密度の多層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができた。

【0071】

また、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けるようにしたので、アーク発生経路を拘束できて、陰極点の不規則な移動を防止することができるとともに、触媒がアーク熱により超微粒化し、それが核となり、そこから単層のカーボンナノチューブを成長させることができとなり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の単層カーボンナノチューブの合成物を製造することができた。また、両電極の相対位置を移動させるようにしたので、高純度の単層カーボンナノチューブを含むテープ状の生成物を合成することができ、この均一かつ高密度の単層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができた。

【0072】

また、アーク放電を、大気雰囲気中にて行なわせるようにしたので、アーク放電部に酸素を巻き込むことができる。このため、より燃焼温度の低い非晶質炭素や多結晶黒鉛粉などの不純物が優先的に酸化・燃焼し、結果として生成物中のカーボンナノチューブ純度を向上させることができる。

【0073】

また、中空電極の内部から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面積 1 mm^2 当り $10 \sim 400\text{ ml}/\text{分}$ としたので、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスをプラズマガスとして機能させつつ、陽極電極中央部のみが周辺部に比べアーク放電しやすい条件を作り出すことができる。その結果、陰極点を集中させることができて、純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を収率良く生成することができた。

【0074】

また、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスとして、アルゴンもしくはアルゴンと水素ガスの混合ガスを用いたので、電子との衝突による電離能率が高く、アークを発生しやすい空間を提供することができて、アークの安定性を損なうことなく、カーボンナノチューブの収量を増加することができた。

【0075】

陰極電極全体またはアークの陰極点もしくは陰極電極上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、加熱しながらアーク放電を行うようにしたので、純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を合成することができた。

【0076】

陰極電極として、電気抵抗率が $4000\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上もしくは熱伝導率が $40\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下の炭素材料を用いるようにしたので、電気抵抗発熱によって陰極点近傍を高温度とすることで、陰極を加熱したのと同様な効果が得られ、収量ならびに純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を生成することができた。

【0077】

陰極電極として、表面の算術平均粗さ (R_a) が $3.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭素材料を用いるようにしたので、陰極とテープ状物質の付着力を弱めることができて、熱応力により自然剥離させることができ、テープ状物質の回収をいたって容易にすることができた。

【0078】

アークの陰極点の軌跡上に生成されている生成物にガスを吹付けるようにした

ので、陰極電極よりテープ状物質の温度低下が急速に進み、テープ状物質と陰極電極との間に熱応力が働いて、剥離を促進することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法の基本原理の説明図である。

【図 2】

カーボンナノチューブテープの生成メカニズムの説明図である。

【図 3】

第 1 の実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法による炭素材料電極相互のアーク放電状況を模式的に示す図である。

【図 4】

カーボンナノチューブテープの走査型電子顕微鏡（S E M）写真である。

【図 5】

本発明の第 2 の実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法による炭素材料電極相互のアーク放電状況を模式的に示す図である。

【図 6】

本発明の第 3 の実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法による炭素陰極電極加熱方法を模式的に示す図である。

【図 7】

本発明の第 4 の実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法による炭素陰極電極加熱方法を模式的に示す図である。

【図 8】

本発明の第 5 の実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法による生成物冷却方法を模式的に示す図である。

【図 9】

本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質の製造方法の基本原理の説明図である。

【図 10】

第1実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法による陽極電極の変形例を模式的に示す図である。

【図11】

本発明の製造方法により得られた陰極堆積物の中心部の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

【図12】

大気圧下、アルゴンガス雰囲気中での炭素材料電極相互のアーク放電状況（一般放電）を模式的に示す図である。

【図13】

一般放電によりアークを短時間発生させた場合の陰極点を観察した結果を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

【符号の説明】

2 陰極電極

2 A 円柱状炭素電極（陰極電極）

3 アーク

1 1 中空電極（陽極電極）

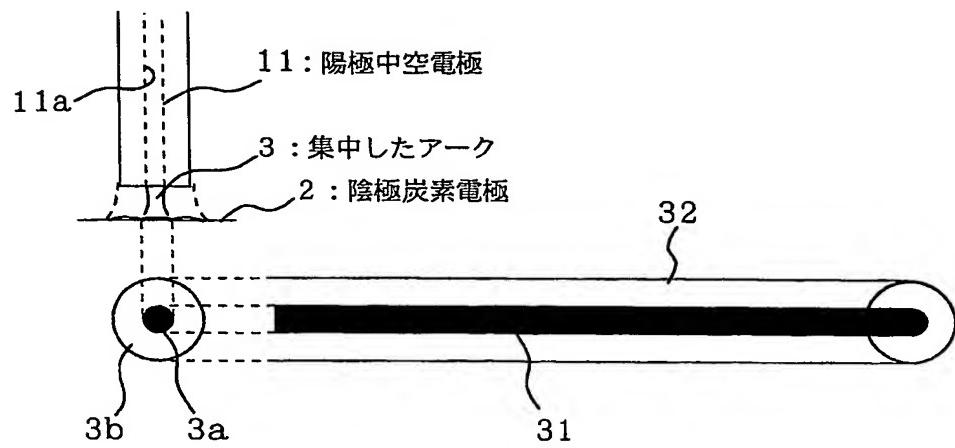
1 1 a 孔（中空電極の内部）

2 1 触媒金属粉末

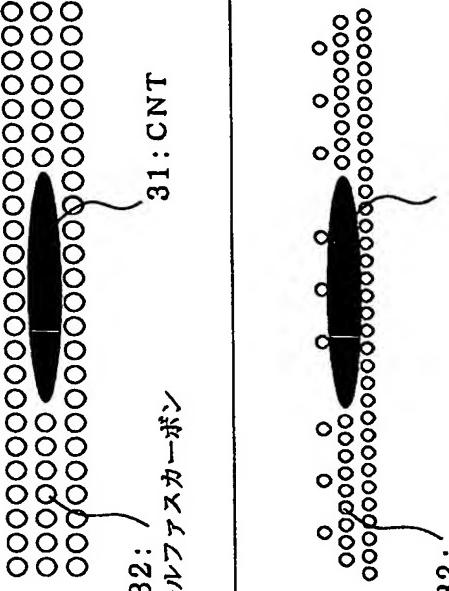
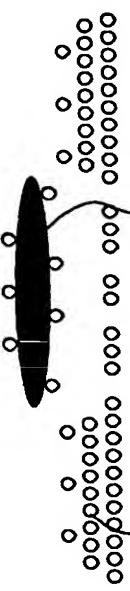
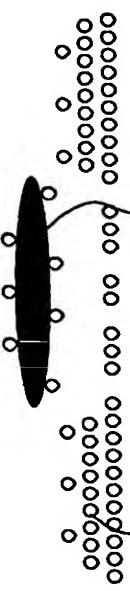
3 1, 3 1 A カーボンナノチューブテープ

【書類名】 図面

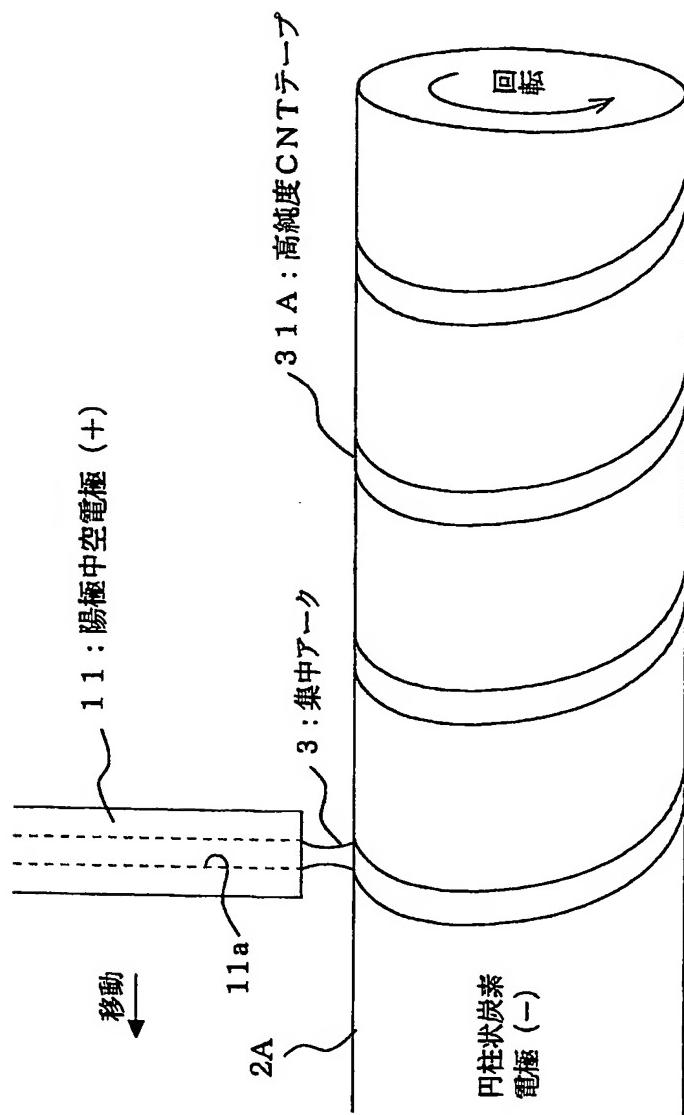
【図1】



【図2】

<p>移動放電プロセスによるCNT含有堆積層の形成過程</p> <p>32: アモルファスカーボン</p>	 <p>31: CNT</p>	<p>高温・大気雰囲気下におけるアモルファスカーボンの酸化・燃焼過程</p> <p>32: アモルファスカーボン</p>	 <p>31: CNT</p>
		<p>冷却課程の熱歪によるCNTテープの剥離過程</p> <p>32: アモルファスカーボン</p>	 <p>31: CNT</p>

【図3】

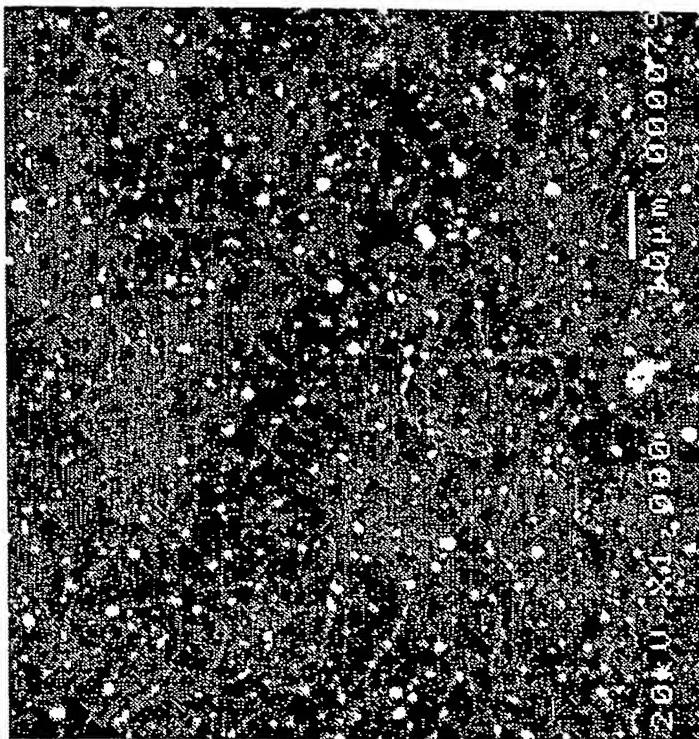


【図4】

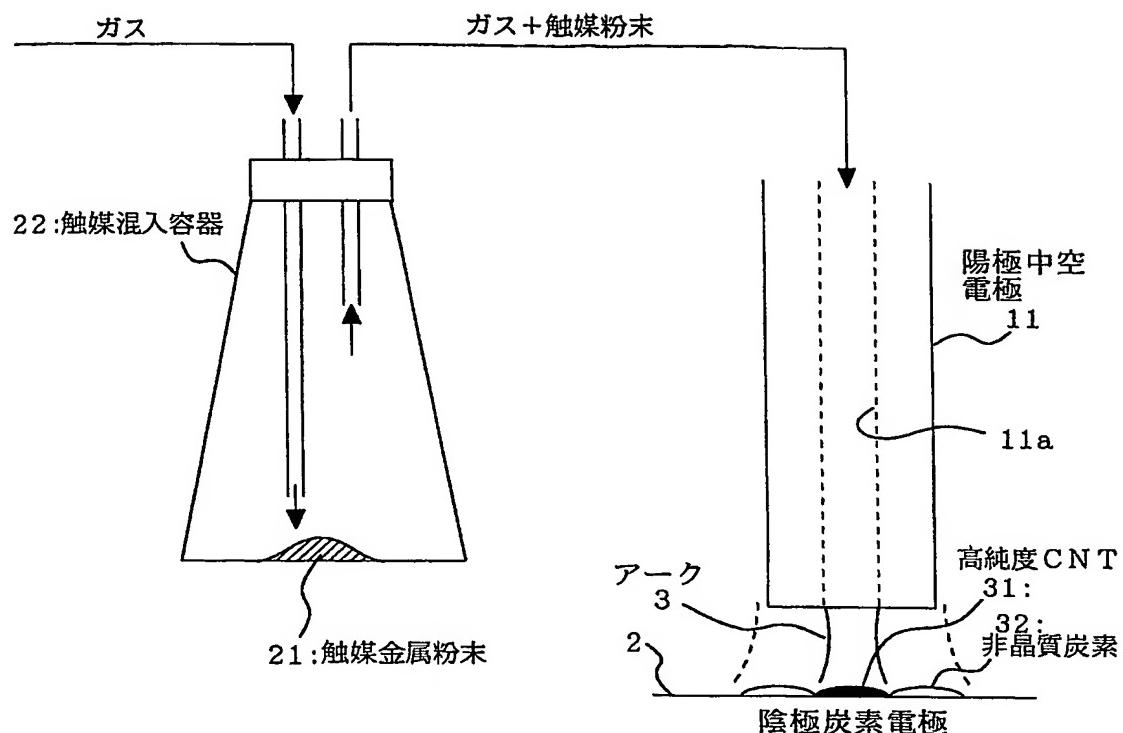
(b)



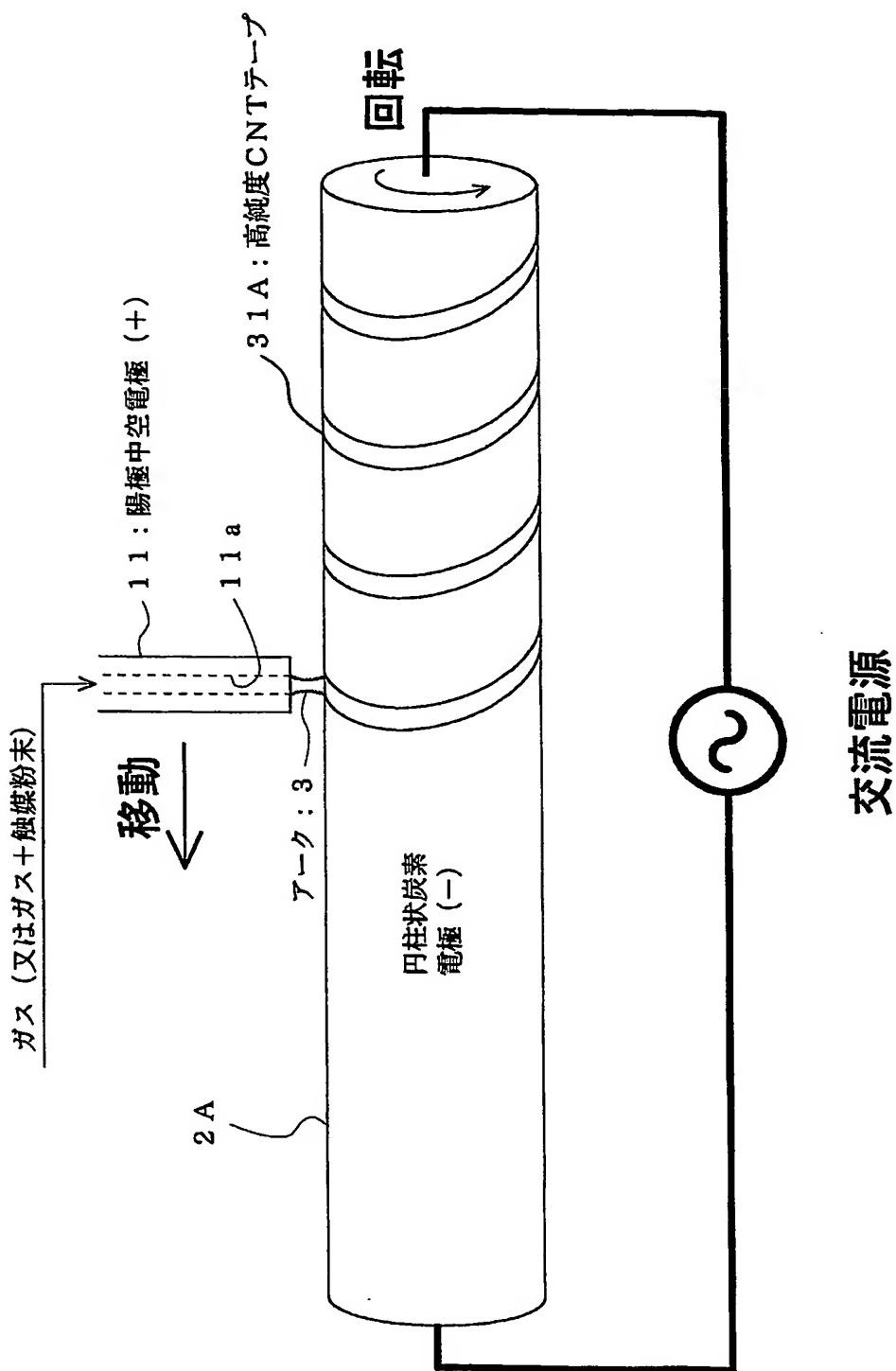
(a)



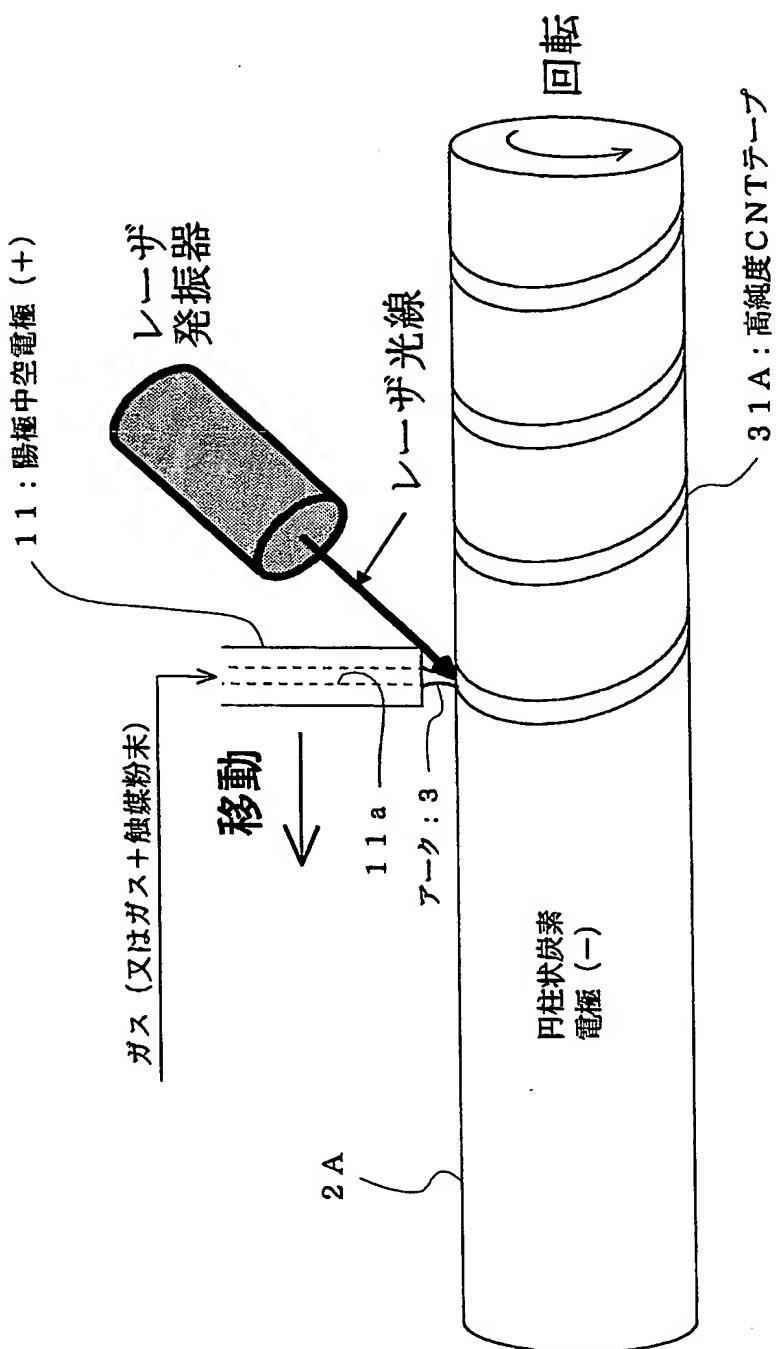
【図5】



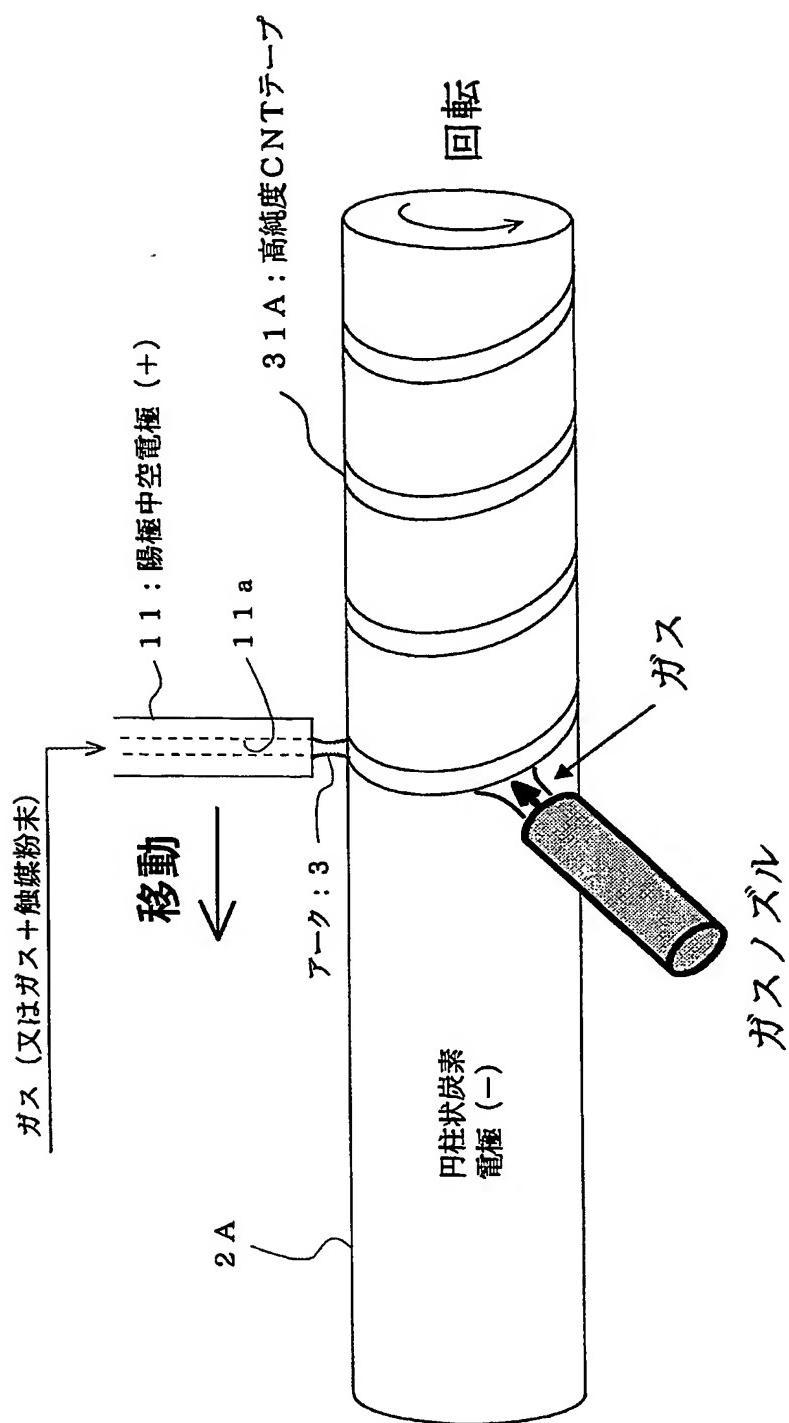
【図6】



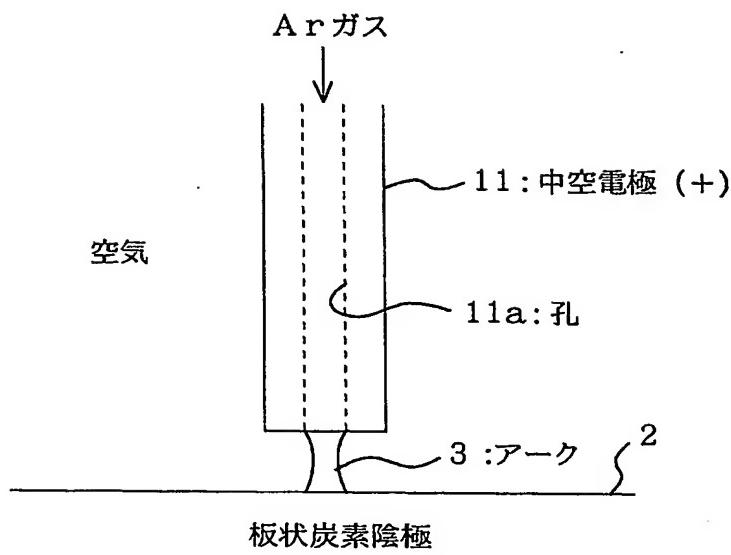
【図7】



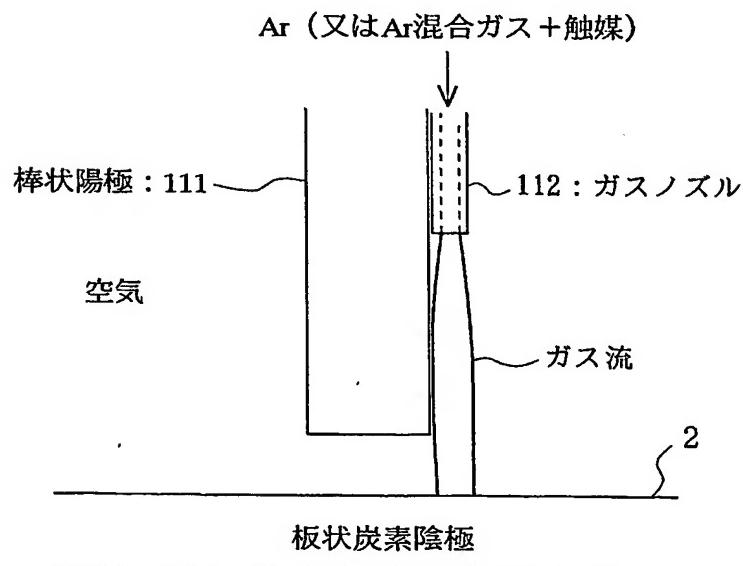
【図8】



【図9】

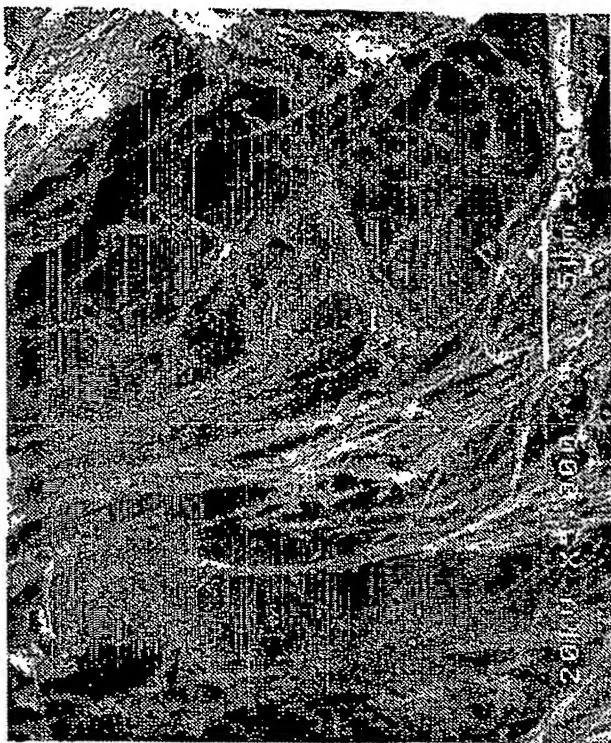


【図10】

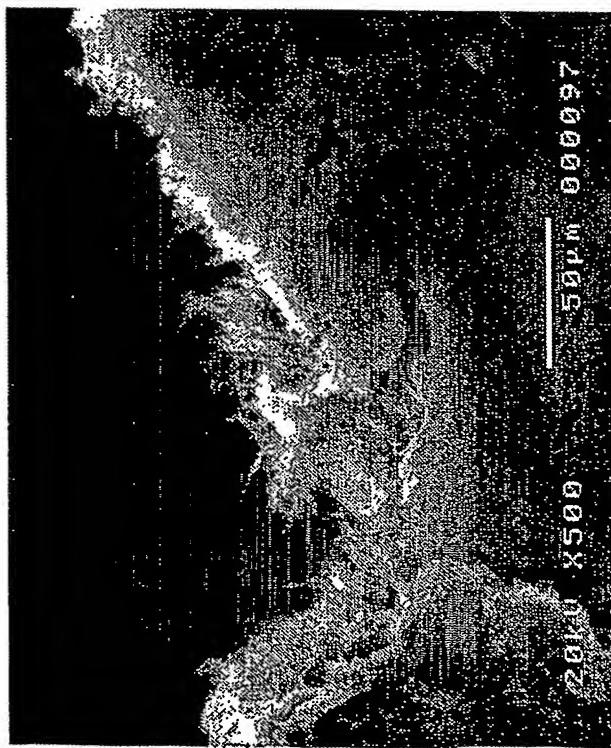


【図11】

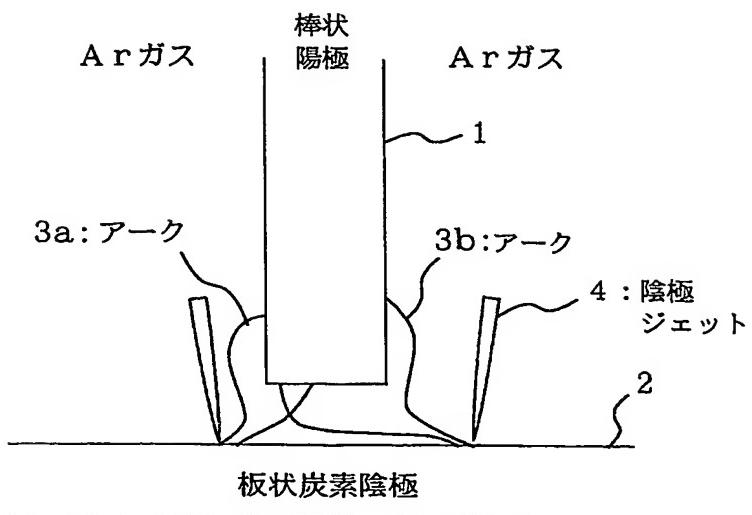
(b)



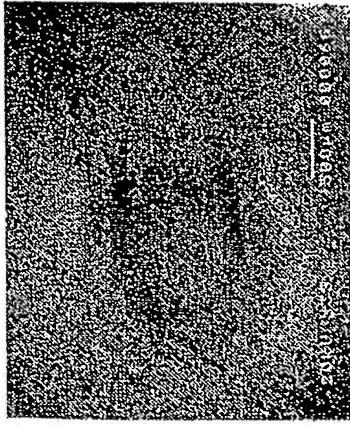
(a)



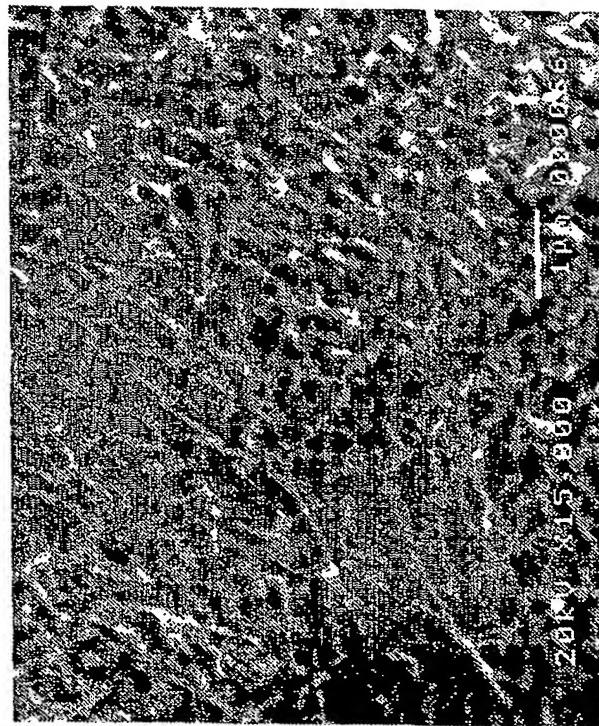
【図12】



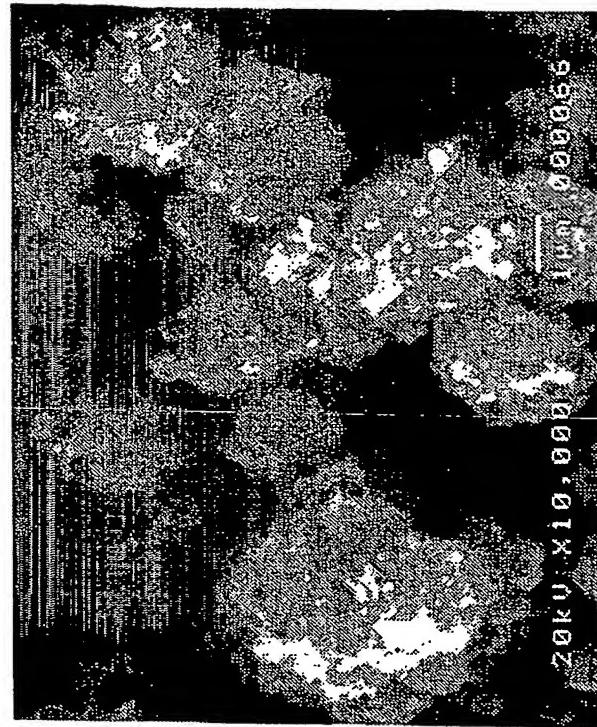
【図13】



(a)



(b)



(c)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブを含む均一かつ高密度のテープ状物質を得ること、及びこのテープ状物質を、密閉容器等を用いなくとも、大気雰囲気中にてアーク放電法で容易に生成できるようにすること。

【解決手段】 アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極11を用いるとともに、陰極電極に平板もしくは円柱状の炭素系材料からなる陰極電極2を用い、中空電極の内部11aから陰極電極2に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながら、その間にアーク3を発生させ、同時に両電極11, 2の相対位置を移動させることにより、アーク3の陰極点を陰極材料上で移動させる。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-313277
受付番号	50201625868
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年11月 1日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004123

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

【氏名又は名称】 日本鋼管株式会社

【代理人】

【識別番号】 100061273

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号 第6セン

トラルビル 木村・佐々木国際特許事務所

佐々木 宗治

【選任した代理人】

【識別番号】 100085198

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目19番10号 第6セン

トラルビル 木村・佐々木国際特許事務所

小林 久夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100105898

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号 第6セン

トラルビル 木村・佐々木国際特許事務所

石川 壽彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100060737

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目19番10号 第6セン

トラルビル 木村・佐々木国際特許事務所

木村 三朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100070563

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目19番10号 第6セン

トラルビル 木村・佐々木国際特許事務所

次頁有

認定・付力印青幸良（続巻）

【氏名又は名称】 大村 昇

次頁無

出証特2003-3061524

特願2002-313277

出願人履歴情報

識別番号 [000004123]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
氏 名 日本鋼管株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
氏 名 JFEエンジニアリング株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.